

## Nonaqueous electrolyte and lithium secondary battery

**Publication number:** CN1277468

**Publication date:** 2000-12-20

**Inventor:** SHUNICHI HAMAMOTO (JP); AKIRA UEKI (JP); KOJI ABE (JP)

**Applicant:** UBE INDUSTRIES (JP)

**Classification:**

**- international:** *H01M10/40; C01B31/02; C01B31/04; H01M4/58; H01M6/16; H01M10/36; H01M10/36; C01B31/00; H01M4/58; H01M6/16; (IPC1-7): H01M10/40; H01M10/36*

**- European:** H01M10/40E1; H01M10/40E3; H01M10/40L2

**Application number:** CN20001022508 20000524

**Priority number(s):** JP19990143222 19990524; JP20000116327 20000418

**Also published as:**



US6927001 (B1)



JP2001043895 (A)



CN1248350C (C)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1277468

Abstract of corresponding document: **US6927001**

A non-aqueous electrolytic solution composed of two or more organic compounds dissolved in a solvent composed of a cyclic carbonate and a chain carbonate, in an amount of 0.01 to 8 weight % for each compound, in which both of the two organic compounds have a reduction potential higher than those of the cyclic and chain carbonates, and in which one of the organic compounds has a reduction potential equal to that of another organic compound or has a reduction potential lower or higher than that of another organic compound by a potential of less than 0.4 V is favorably employable for a non-aqueous secondary battery.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00122508.1

[43]公开日 2000 年 12 月 20 日

[11]公开号 CN 1277468A

[22]申请日 2000.5.24 [21]申请号 00122508.1

[30]优先权

[32]1999.5.24 [33]JP [31]143222/1999

[32]2000.4.18 [33]JP [31]116327/2000

[71]申请人 宇部兴产株式会社

地址 日本山口县

[72]发明人 浜本俊一 植木明

安部浩司 松森保男

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 非水电解液以及锂二次电池

[57]摘要

一种非水电解液,包括溶解在溶剂中的两种或多种有机化合物,该溶剂中含有环状碳酸酯和链状碳酸酯,每种化合物的含量为0.01~8重量%,其中两种有机化合物的还原电位均高于该环状和链状碳酸酯的,并且其中所述一种有机化合物的还原电位等于另一种有机化合物的,或者其还原电位比另一种有机化合物的还原电位低或高的值小于0.4V,优选用于非水二次电池中。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

1、一种非水电解液，包括：至少两种溶解在含有环状碳酸酯和链状碳酸酯的溶剂中的有机化合物，每种化合物的含量为 0.01~8 重量%，

- 5 其中两种所述有机化合物的还原电位均高于该环状和链状碳酸酯的，并且其中一种有机化合物的还原电位等于另一种有机化合物的，或者其还原电位比另一种有机化合物的还原电位低或高的值小于 0.4V。

2、根据权利要求 1 的非水电解液，其中每种有机化合物以 0.1~4 重量%的量溶解在溶剂中。

- 10 3、根据权利要求 1 的非水电解液，其中所述一种有机化合物的还原电位等于另一种有机化合物的，或者其还原电位比另一种有机化合物的还原电位低或高的值小于 0.2V。

- 4、根据权利要求 3 的非水电解液，其中所述一种有机化合物的还原电位等于另一种有机化合物的，或者其还原电位比另一种有机化合物的还原电位低或高的值小于 0.05V。

5、根据权利要求 1 的非水电解液，其中所述一种有机化合物为碳酸酯化合物而另一种有机化合物为磺内酯化合物，磺酸酯化合物，或砷化合物。

- 6、根据权利要求 5 的非水电解液，其中所述一种有机化合物为碳酸亚乙烯酯或甲基丙炔基碳酸酯，而另一种有机化合物为 1,3-丙烷磺内酯，1,4-丁烷磺内酯，  
20 1,4-丁二醇二甲磺酸酯，或乙二醇二甲磺酸酯。

7、根据权利要求 5 的非水电解液，其中所述一种有机化合物为苯甲醛衍甲基碳酸酯，而另一种有机化合物为二乙烯基砷。

8、根据权利要求 1 的非水电解液，其中所述一种有机化合物为磺酸酯化合物，而另一种有机化合物为磺内酯化合物。

- 25 9、根据权利要求 8 的非水电解液，其中所述一种有机化合物为 1,4-丁二醇二甲磺酸酯或乙二醇二甲磺酸酯，而另一种有机化合物为 1,3-丙烷磺内酯，或 1,4-丁烷磺内酯。

10、根据权利要求 1 的非水电解液，其中所述一种有机化合物为苯乙炔，而另一种有机化合物为碳酸亚乙烯酯，1,3-丙烷磺内酯，或 1,4-丁烷磺内酯。

- 30 11、根据权利要求 1 的非水电解液，其中该溶剂含有 5~70 体积%的环状碳

酸酯和 95~30 体积%的链状碳酸酯。

12、根据权利要求 1 的非水电解液，其中该环状碳酸酯选自：碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯和碳酸亚丁酯。

13、根据权利要求 1 的非水电解液，其中该链状碳酸酯选自：碳酸二甲酯，  
5 碳酸二乙酯，碳酸甲基乙基酯和碳酸甲基异丙基酯。

14、根据权利要求 1 的非水电解液，其中含有一种电解质盐。

15、一种非水二次锂电池，包括：含有锂复合氧化物的正极，含有石墨的负极，含有在非水溶剂中的电解质盐的非水电解液，以及隔板，其中该非水电解液包括至少两种溶解在溶剂中的有机化合物，该溶剂中含有环状碳酸  
10 酯和链状碳酸酯，每种化合物的含量为 0.01~8 重量%，其中两种有机化合物的还原电位均高于该环状和链状碳酸酯的，以及，其中所述一种有机化合物的还原电位等于另一种有机化合物的，或者其还原电位比另一种有机化合物的还原电位低或高的值小于 0.4V。

16、根据权利要求 15 所述的非水二次锂电池，其中各有机化合物以 0.1~4  
15 重量%的量溶于溶剂中。

17、根据权利要求 15 所述的非水二次锂电池，其中所述一种有机化合物的还原电位等于另一种有机化合物的，或者其还原电位比另一种有机化合物的还原电位低或高的值小于 0.2V。

18、根据权利要求 15 所述的非水二次锂电池，其中所述一种有机化合物的  
20 还原电位等于另一种有机化合物的，或者其还原电位比另一种有机化合物的还原电位低或高的值小于 0.05V。

19、根据权利要求 15 所述的非水二次锂电池，其中所述一种有机化合物为碳酸酯化合物，而另一种有机化合物为磺内酯化合物，磺酸酯化合物或磺化合物。

20、根据权利要求 19 所述的非水二次锂电池，其中所述一种有机化合物为  
25 碳酸亚乙烯酯或甲基丙炔基碳酸酯，而另一种有机化合物为 1,3-丙烷磺内酯，1,4-丁烷磺内酯，1,4-丁二醇二甲磺酸酯，或乙二醇二甲磺酸酯。

21、根据权利要求 19 所述的非水二次锂电池，其中所述一种有机化合物为苯甲醛肟甲基碳酸酯，而另一种有机化合物为二乙烯基砜。

22、根据权利要求 15 的非水二次锂电池，其中所述有机化合物是磺酸酯化  
30 合物，另一种有机化合物是磺内酯化合物。

23、根据权利要求 22 的非水二次锂电池，其中所述有机化合物是 1,4-丁二醇二甲磺酸酯或乙酸二甲磺酸酯，另一种有机化合物为 1,3-丙烷磺内酯或 1,4-丁烷磺内酯。

24、根据权利要求 15 的非水二次锂电池，其中所述一种有机化合物是苯乙炔，另一种有机化合物是碳酸亚乙酯、1,3-丙烷磺内酯，或 1,4-丁烷磺内酯。

25、根据权利要求15的非水二次锂电池，其中所述溶剂包含5-70%(体积)环状碳酸酯及95-30%(体积)的链状碳酸酯。

26、根据权利要求 15 的非水二次锂电池，其中该环状碳酸酯选自：碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯和碳酸亚丁酯。

27、根据权利要求 15 的非水二次锂电池，其中该链状碳酸酯选自：碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，碳酸甲基乙基酯和碳酸甲基异丙基酯。

28、根据权利要求 15 所述的非水二次锂电池，其中所述石墨为天然石墨或人造石墨。

29、根据权利要求15所述的非水二次锂电池，其中该石墨的晶面(002)的晶面间距，即 $d_{002}$ 为0.335~0.340 nm。

# 非水电解液以及锂二次电池

5 本发明涉及一种适用于非水锂二次电池的非水电解液。

目前,非水二次电池,如:锂二次电池(特别是锂离子二次电池)普遍作为驱动小型电子设备的电源。该非水二次电池包括:正极,非水电解液,以及负极。该非水锂离子二次电池优选包括:锂复合氧化物(如  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 或  $\text{LiNiO}_2$ ) 10 正极,非水电解液,诸如溶解在碳酸酯溶剂(例如:碳酸亚乙酯(EC)或异丙二醇碳酸酯(PC))中的电解液,以及碳质材料或金属锂负极。近来,对该碳质材料如焦炭或石墨予以相当的关注,因为在碳质材料的负极上难以沉积枝晶形态的金属锂,从而与正极之间难于发生短路。而且,负极不释放金属锂。

该非水二次电池优选具有良好的电池性能,如大放电容量和高放电保持率。举例说,在使用  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 或  $\text{LiNiO}_2$  作为正极的非水锂离子二次电池中, 15 在放电阶段部分非水电解液发生氧化分解。分解产物干扰电化学反应从而使放电容量下降。人们认为在非水电解液的非水溶剂中,该氧化分解发生在正极和电解液之间的界面处。

此外,在使用诸如天然石墨或人造(或合成)石墨的高结晶体碳质材料作为负极的非水锂离子二次电池中,在充电阶段非水电解液溶剂的还原分解发生在负 20 极的表面上。在该负极上的还原分解在反复充放电后发生,即使使用该电解液优选的溶剂如环状碳酸酯例如碳酸亚乙酯(EC),和异丙二醇碳酸酯(PC)也发生还原分解。

本发明的一个目的是提供一种非水电解液,适用于制备非水锂二次电池,特别是非水锂离子二次电池。

25 本发明的另一个目的是提供一种非水二次电池,例如具有改进放电容量保持率的锂离子二次电池。

本发明涉及一种非水电解液,包括至少两种溶解在溶剂中的有机化合物,该溶剂含有一种环状碳酸酯和一种链状碳酸酯,每种有机化合物的含量为 0.01~8 重量%(优选 0.1~4 重量%),

其中，所述两种有机化合物的还原电位均高于该环状和链状碳酸酯的，以及其中，所述一种有机化合物的还原电位等于另一种有机化合物的，或者其还原电位比另一种有机化合物的还原电位低或高的值小于 0.4V（优选小于 0.2V）。

在本发明的非水电解液中，一种有机化合物优选具有与另一种有机化合物相等的还原电位，或者其还原电位比另一种有机化合物的还原电位低或高的值小于 0.05V。

本发明还涉及非水二次电池，在该电池中包括：含有锂复合氧化物的正极，含有石墨的负极，含有在非水溶剂中的电解质盐的非水电解液，和隔板，其中该非水电解液包括至少两种溶解在溶剂中的有机化合物，该溶剂包括一种环状碳酸酯和一种链状碳酸酯，每种有机化合物的含量为 0.01~8 重量%（优选 0.1~4 重量%），其中，所述两种有机化合物的还原电位均高于该环状和链状碳酸酯的，以及其中，所述一种有机化合物的还原电位等于另一种有机化合物的，或者其还原电位比另一种有机化合物的还原电位低或高的值小于 0.4V（优选小于 0.2V）。

本发明将在下文中进行详细描述。

本发明的特征在于在溶剂中加入了至少两种有机化合物，该溶剂包括一种环状碳酸酯和一种链状碳酸酯，每种化合物的含量为 0.01~8 重量%（优选 0.1~4 重量%）。两种有机化合物的还原电位均高于该环状和链状碳酸酯的，一种有机化合物的还原电位等于另一种有机化合物的，或者其还原电位比另一种有机化合物的还原电位低或高的值小于 0.4V（优选小于 0.2V，更优选小于 0.05V）。

上述两种或多种有机化合物优选选自：碳酸酯化合物，磺内酯化合物，磺酸酯化合物，砜化合物以及苯乙炔。

碳酸酯化合物的例子包括碳酸亚乙烯酯，甲基丙炔基碳酸酯(methyl propargyl carbonate)以及苯甲酰基碳酸酯。

磺内酯化合物的例子包括：1,3-丙烷磺内酯和 1,4-丁烷磺内酯。

磺酸酯化合物的例子包括：1,4-丁二醇二甲磺酸酯和乙二醇二甲磺酸酯。

砜化合物的例子包括：二乙烯基砜。

该两种或多种有机化合物优选按下述方式使用：一种有机化合物为碳酸酯化合物，而另一种有机化合物为磺内酯化合物，磺酸酯化合物或砜化合物。特别优选的是一种有机化合物为碳酸亚乙烯酯或甲基丙炔基碳酸酯，另一种有机化合物

1,3-丙烷磺内酯, 1,4-丁烷磺内酯, 1,4-丁二醇二甲磺酸酯, 或乙二醇二甲磺酸酯。还优选的是一种有机化合物为苯甲醛肟甲基碳酸酯, 而另一种有机化合物为二乙烯基磺。还优选的是一种有机化合物为磺酸酯化合物, 而另一种有机化合物为磺内酯化合物。再优选的是一种有机化合物为 1,4-丁二醇二甲磺酸酯或乙二醇二甲磺酸酯, 而另一种有机化合物为 1,3-丙烷磺内酯或 1,4-丁烷磺内酯。还优选的是一种有机化合物为苯乙炔, 而另一种有机化合物为碳酸亚乙烯酯, 1,3-丙烷磺内酯或 1,4-丁烷磺内酯。

优选的是向含有一或多种环状碳酸酯和一或多种链状碳酸酯的非水溶剂中加入上述两种或多种有机化合物。环状碳酸酯的例子包括: 碳酸亚乙酯 (EC), 亚丙碳酸酯 (PC) 以及碳酸亚丁酯 (BC)。链状碳酸酯的例子包括: 碳酸二甲酯 (MEC), 碳酸二乙酯 (DEC), 甲基乙基碳酸酯 (MEC) 以及碳酸甲基异丙基酯 (MIPC)。其它公知的非水溶剂诸如: 四氢呋喃, 2-甲基四氢呋喃, 1,4-二噁烷, 1,2-二甲氧基乙烷, 1,2-二乙氧基乙烷, 1,2-二丁氧基乙烷,  $\gamma$ -丁内酯, 乙腈, 丙酸甲基酯, 以及二甲基甲酰胺, 它们可以与该环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物结合使用。该非水电解液的混合溶剂优选含有至少 60 重量% 的该环状碳酸酯和链状碳酸酯的组合, 更优选至少 80 重量%, 最优选为至少 90 重量%。在非水溶剂混合物和环状碳酸酯与链状碳酸酯的组合中, 该环状碳酸酯的含量优选为 5~70 体积%, 而该链状碳酸酯的含量优选为 95~30 体积%。

在本发明的非水电解液中, 还原电位高于该非水溶剂的两种或多种有机化合物的组合按下述方式起作用。

在充电阶段, 几乎与该溶剂材料分解的同时或在此前很短的时间, 具有低还原电位的有机化合物组合在负极的表面上分解。该有机化合物分解的产物 (即: 添加剂) 沉积在负极表面上, 以在该表面上覆盖上非活性材料, 从而减少该溶剂材料的分解。然而, 如果该添加剂的量高于某个特定值, 则电解液的作用下降。

该非水电解液优选还包括: 电解质盐 (特别是, 无机电解质) 如:  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{异-C}_3\text{F}_7)$ , 以及  $\text{LiPF}_4(\text{异-C}_3\text{F}_7)_2$ 。电解质可以单独加入或结合加入。一般地, 该电解质可以一定的量加入到非水溶剂中得到 0.1 M~3 M 的电解液, 优选为 0.5 M~1.5 M。



本发明的非水二次电池包括：正极和负极以及非水电解液。

一般正极包括正极活性物质和导电粘合剂组合物。

该正极活性物质优选为含有至少一种金属元素的复合金属氧化物，该金属元素选自钴、锰、镍、铬、铁和钒以及锂元素。该复合金属氧化物的例子包括： $\text{LiCoO}_2$ ，

5  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，以及  $\text{LiNiO}_2$ 。

该导电粘合剂组合物可以用导电材料如乙炔黑或炭黑，粘合剂如聚四氟乙烯（PTFE）或聚偏氟乙烯（PVDF），以及溶剂的混合物制备。制备正极时，将该混合物涂覆在金属片如铝箔或不锈钢片上，经干燥并压模。而后，将该模压制品在温度约为  $50\sim 250^\circ\text{C}$  的真空中加热约 2 小时，以得到希望的正极。

10 该负极包括负极活性物质，如：金属锂、锂合金，具有石墨型晶体结构可以吸收和释放锂离子的碳质材料，或者复合氧化锡。该碳质材料的例子包括：热解碳质材料，焦炭，石墨（例如：人造石墨和天然石墨），fired 有机聚合物材料，以及碳纤维。优选的是具有石墨型晶体结构且其中晶格表面（002）即  $d_{002}$  的晶格间距在  $0.335\sim 0.340\text{ nm}$  范围内的碳质材料。该负极活性物质以粉末形式，例如：

15 碳质粉末，优选地与粘合剂结合使用，该粘合剂如：乙烯丙烯二烯三元共聚物（EPDM），聚四氟乙烯（PTFE）或聚偏氟乙烯（PVDF）。

对本发明非水二次电池的结构没有特别限制。例如，该非水二次电池可以是含有正极、负极和单个或多个隔板的币型电池，或者含有正极、负极和隔板卷的圆柱状或棱柱状电池。该隔板可以为公知的微孔聚烯烃膜，纺织织物或无纺布。

20 本发明还将结合下述非限制性实施例进行进一步说明。

[还原电位的测量]

10 mg 石墨粉（MCMB6—28，由 Osaka Gas Chemical Co., Ltd 生产）与 10 重量%的聚偏氟乙烯（粘合剂）混合。将该混合物置于 N-甲基吡咯烷酮中制备浆料。将该浆料涂覆在不锈钢片集电器上（表面积： $2\text{ cm}^2$ ）。将该涂覆片作为工作电极，

25 与反电极和参比电极（使用金属锂）共同形成三电极电池。

从碳酸亚乙酯和甲基乙基碳酸酯以体积比 3: 7 制备非水溶剂。向该溶剂中加入  $\text{LiPF}_6$ （电解质，以得到 1 M 的浓度）以制备电解液。向所得到的电解液中加入 2 重量%的待测有机化合物（即：添加剂）。

将该三电极电池置于含有添加剂的电解液中，在室温下以电位扫描速率为 1

mV/sec 测量该还原电位。电流为 0.5 mA 时以 V 计量的电位称为还原电位。

对不同的有机化合物测量其还原电位值记录于表 1 中。

表 1

| 有机化合物 (添加剂)  | 缩写    | 还原电位 (相对于金属锂) |
|--------------|-------|---------------|
| 碳酸亚乙烯酯       | VC    | 0.81 V        |
| 1,3-丙烷磺内酯    | PS    | 0.83 V        |
| 1,4-丁烷磺内酯    | BS    | 0.80 V        |
| 1,4-丁二醇二甲磺酸酯 | BDDMS | 0.81 V        |
| 乙二醇二甲磺酸酯     | EGDMS | 0.81 V        |
| 甲基丙炔基碳酸酯     | MPGC  | 0.82 V        |
| 苯乙炔          | PA    | 0.81 V        |
| 苯甲醛衍碳酸酯      | BAOMC | 1.78 V        |
| 二乙烯基砜        | VS    | 1.45 V        |

# 5 [实施例 1]

## 1)制备非水电解液

在碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯[PC:DMC=1:2, 体积比]的非水混合物中溶解 LiPF<sub>6</sub>, 以便得到浓度为 1 M 的非水电解液。向该电解液中加入碳酸亚乙烯酯(VC)和 1,3-丙烷磺内酯(PS), 均以 1.5 重量%加入(基于电解液的含量)。

## 10 2)制备锂二次电池和测量该电池的性能

将 LiCoO<sub>2</sub> (正极活性物质, 80 重量%), 乙炔黑 (导电材料, 10 重量%), 以及聚偏氟乙烯 (粘合剂, 10 重量%) 相混合。再向所得到的混合物中加入 N-甲基吡咯烷酮 (溶剂)。将如此制得的正极混合物涂覆在铝箔上, 干燥, 压模, 并加热, 从而得到正极。

## 15 将天然石墨 (负极活性物质, 90 重量%) 和聚偏氟乙烯 (粘合剂, 10 重量%) 混合。再向所得到的混合物中加入 N-甲基吡咯烷酮 (溶剂)。将如此制得的负极混合物涂覆在铜箔上, 干燥, 压模, 并加热, 从而得到负极。

该正极和负极, 微孔聚丙烯薄膜隔板, 以及非水电解液相结合, 得到币型电池 (直径: 20 mm, 厚度: 3.2 mm)。

该币型电池在室温 (20℃) 用恒电流 (0.8 mA) 充电直至达到 4.2 V, 然后在 4.2 V 的恒电压下继续充电 6 小时。随后, 使电池在恒电流 (0.8 mA) 下放电。继续放电直至终电压为 2.7 V。充放电循环重复 50 次。

- 5 初始放电容量为 0.97, 以比较例 6 中测得的初始放电容量为基础计算 (使用  
由碳酸亚乙酯, 碳酸亚丙酯和碳酸二乙酯组成的溶剂混合物, 体积比为 3/1/6) 列于表 1 中。

在 50 次充放电循环后, 该放电容量为初始放电容量的 94.8%。在电池表面上未发现损坏。低温性能令人满意。

电池的制备和评估列于表 1 中。

- 10 [比较例 1]

重复实施例 1 的过程, 所不同的是既不向电解液中加入 VC 也不加入 PS。

在用二次电池充电的过程中, 在首次充电过程中异丙二醇碳酸酯 (PC) 即发生分解, 并且未进行放电。该电池发生变形。然后, 将该电池拆开以便检测其内部。观察到石墨负极表面剥落。

- 15 电池的制备和评估列于表 2 中。

[比较例 2~5]

重复实施例 1 的过程, 所不同的是仅将 VC 和 PS 中的一种加入到电解液中。

电池的制备和评估列于表 2 中。

表 2

(溶剂: PC/DMC=1/2)

| 实施例   | 添加剂 (%)         | 初始放电容量<br>(相对值) | 放电容量保持率 |
|-------|-----------------|-----------------|---------|
| 实施例 1 | VC(1.5)/PS(1.5) | 0.97            | 94.8%   |
| 比较例 1 | 无               | 0               | —       |
| 比较例 2 | VC(1.5)         | 0.93            | 83.2%   |
| 比较例 3 | VC(3.0)         | 0.95            | 84.8%   |
| 比较例 4 | PS(1.5)         | 0.95            | 82.7%   |
| 比较例 5 | PS(3.0)         | 0.96            | 84.3%   |

[实施例 2 和 3]

- 5 重复实施例 1 的过程, 所不同的是用 EC/DEC(1/2)代替溶剂(用于实施例 2), 并用 EC/MEC(1/2)代替溶剂而且负极由人造石墨制成(用于实施例 3)。

电池的制备和评估列于表 3 中。

表 3

(添加剂: VC(1.5%)/PS(1.5%))

| 实施例   | 溶剂<br>(石墨)         | 初始放电容量<br>(相对值) | 放电容量保持率 |
|-------|--------------------|-----------------|---------|
| 实施例 2 | EC/DEC=1/2<br>(天然) | 1.02            | 95.3%   |
| 实施例 3 | EC/MEC=1/2<br>(人造) | 1.03            | 94.7%   |

[实施例 4 至 7]

重复实施例 1 的过程, 所不同的是用 EC/PC/DEC(1/1/2)代替溶剂, 并且改变有机化合物的加入量。

电池的制备和评估列于表 4 中。

表4

(溶剂: EC/PC/DEC=1/1/2)

| 实施例   | 添加剂             | 初始放电容量<br>(相对值) | 放电容量保持率 |
|-------|-----------------|-----------------|---------|
| 实施例 4 | VC(0.5)/PS(1.5) | 1.01            | 93.5%   |
| 实施例 5 | VC(3.0)/PS(1.5) | 0.98            | 93.8%   |
| 实施例 6 | VC(1.5)/PS(0.5) | 1.00            | 93.1%   |
| 实施例 7 | VC(1.5)/PS(3.0) | 0.99            | 93.6%   |

[实施例 8 和比较例 6~9]

- 5 重复实施例 1 的过程, 所不同的是用 EC/PC/DEC(3/1/6)代替溶剂, 并且用人造石墨代替天然石墨作为负极。

在各种条件下测量加入的添加剂。

电池的制备和评估列于表 5 中。

表5

- 10 (溶剂: EC/PC/DEC=3/1/6, 负极: 人造石墨)

| 实施例   | 添加剂               | 初始放电容量<br>(相对值) | 放电容量保持率 |
|-------|-------------------|-----------------|---------|
| 实施例 8 | VC(1.5)/PS(1.5)   | 1.02            | 95.5%   |
| 比较例 6 | 无                 | 1.00            | 81.6%   |
| 比较例 7 | VC(1.5)           | 0.97            | 83.8%   |
| 比较例 8 | PS(1.5)           | 1.00            | 84.2%   |
| 比较例 9 | VC(10.0)/PS(10.0) | 0.93            | 80.6%   |

[实施例 9]

- 重复实施例 1 的过程, 所不同的是用 EC/PC/MEC(3/1/6)代替溶剂, 并且用人造石墨代替天然石墨作为负极。

- 15 每种添加剂 VC 和 PS 以 2.0 重量%加入。

电池的制备和评估列于表 6 中。

表6

(溶剂: EC/PC/MEC=3/1/6, 负极: 人造石墨)

| 实施例   | 添加剂             | 初始放电容量<br>(相对值) | 放电容量保持率 |
|-------|-----------------|-----------------|---------|
| 实施例 9 | VC(2.0)/PS(2.0) | 1.03            | 94.1%   |

[实施例 10]

重复实施例 1 的过程, 所不同的是用 EC/PC/DMC/MPC(3/1/3/3)代替溶剂,

5 并且用人造石墨代替天然石墨作为负极。

电池的制备和评估列于表 7 中。

表 7

(溶剂: EC/PC/DMC/MPC=3/1/3/3, 负极: 人造石墨)

| 实施例    | 添加剂             | 初始放电容量(相<br>对值) | 放电容量保持率 |
|--------|-----------------|-----------------|---------|
| 实施例 10 | VC(1.5)/PS(1.5) | 1.01            | 93.4%   |

10 [实施例 11 和 12 以及比较例 10]

重复实施例 1 的过程, 所不同的是用 EC/PC/DMC/DEC(3/1/3/3)代替溶剂, 并且用人造石墨代替天然石墨作为负极。

在各种条件下测量加入的添加剂。

电池的制备和评估列于表 8 中。

15 表 8

(溶剂: EC/PC/DMC/DEC(3/1/3/3), 正极:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  负极: 人造石墨)

| 实施例    | 添加剂             | 初始放电容量<br>(相对值) | 放电容量保持率 |
|--------|-----------------|-----------------|---------|
| 实施例 11 | VC(1.5)/PS(1.5) | 1.05            | 95.5%   |
| 实施例 12 | VC(1.5)/BS(1.5) | 1.05            | 95.3%   |
| 比较例 10 | BS(1.5)         | 1.00            | 83.4%   |

[实施例 13~19 和比较例 11~14]

重复实施例 1 的过程，所不同的是用 EC/PC/DEC(3/1/6)代替溶剂，并且用人造石墨代替天然石墨作为负极。

在各种条件下测量加入的添加剂。

电池的制备和评估列于表 9 中。

5 表 9

(溶剂: EC/PC/DEC(3/1/6), 负极: 人造石墨)

| 实施例    | 添加剂                           | 初始放电容量<br>(相对值) | 放电容量保持率 |
|--------|-------------------------------|-----------------|---------|
| 实施例 13 | VC(1.5)/PS(1.0)/BS(0.5)       | 1.03            | 95.8%   |
| 实施例 14 | VC(1.5)/BDDMS(1.5)            | 1.02            | 94.2%   |
| 实施例 15 | VC(1.5)/EGDMS(1.5)            | 1.01            | 93.7%   |
| 实施例 16 | VC(1.5)/BDDMS(1.0)/EGDMS(0.5) | 1.02            | 94.9%   |
| 实施例 17 | PS(1.5)/BDDMS(1.5)            | 1.00            | 93.9%   |
| 实施例 18 | PS(1.5)/EGDMS(1.5)            | 1.00            | 93.3%   |
| 实施例 19 | PS(1.5)/BDDMS(1.0)/EGDMS(0.5) | 1.01            | 94.5%   |
| 比较例 11 | BDDMS(1.5)                    | 1.01            | 82.9%   |
| 比较例 12 | EGDMS(1.5)                    | 1.01            | 82.3%   |
| 比较例 13 | BDDMS(3.0)                    | 1.01            | 83.9%   |
| 比较例 14 | EGDMS(3.0)                    | 1.01            | 83.1%   |

[实施例 20~25 和比较例 15~18]

10 重复实施例 1 的过程，所不同的是用 EC/PC/DEC(3/1/6)代替溶剂，并且用人造石墨代替天然石墨作为负极。

在各种条件下测量加入的添加剂。

电池的制备和评估列于表 10 中。

表 10

(溶剂: EC/PC/DEC(3/1/6), 负极: 人造石墨)

| 实施例    | 添加剂                           | 初始放电容量<br>(相对值) | 放电容量保持<br>率 |
|--------|-------------------------------|-----------------|-------------|
| 实施例 20 | VC(1.5)/MPGC(1.5)             | 1.00            | 92.3%       |
| 实施例 21 | VC(1.5)/PA(1.5)               | 1.00            | 91.5%       |
| 实施例 22 | VC(1.5)/MPGC(0.5)<br>/PA(1.0) | 1.01            | 92.9%       |
| 实施例 23 | PS(1.5)/MPGC(1.5)             | 1.01            | 92.0%       |
| 实施例 24 | PS(1.5)/PA(1.5)               | 1.01            | 90.9%       |
| 实施例 25 | PS(1.5)/MPGC(0.5)<br>/PA(1.0) | 1.02            | 92.5%       |
| 比较例 15 | MPGC(1.5)                     | 1.00            | 82.0%       |
| 比较例 16 | PA(1.5)                       | 1.00            | 81.9%       |
| 比较例 17 | MPGC(3.0)                     | 1.00            | 83.2%       |
| 比较例 18 | PA(3.0)                       | 1.00            | 82.9%       |

[实施例 26~28 和比较例 19~25]

- 5 重复实施例 1 的过程, 所不同的是用 EC/PC/DEC(3/1/6)代替溶剂, 并且用人造石墨代替天然石墨作为负极。

在各种条件下测量加入的添加剂。

电池的制备和评估列于表 11 中。



表11

(溶剂: EC/PC/DEC(3/1/6), 负极: 人造石墨)

| 实施例    | 添加剂                       | 初始放电容量<br>(相对值) | 放电容量保持率 |
|--------|---------------------------|-----------------|---------|
| 实施例 26 | VS(0.15)/BAO<br>MC(2.0)   | 1.01            | 93.8%   |
| 实施例 27 | VS(0.2)/BAOM<br>C(1.5)    | 1.00            | 94.0%   |
| 实施例 28 | VS(0.3)/BAOM<br>C(1.5)    | 1.00            | 92.5%   |
| 比较例 19 | VS(0.2)                   | 1.00            | 83.5%   |
| 比较例 20 | BAOMC(1.5)                | 1.00            | 83.2%   |
| 比较例 21 | VS(1.7)                   | 0.77            | 74.7%   |
| 比较例 22 | BAOMC(1.7)                | 0.99            | 85.1%   |
| 比较例 23 | VS(10.0)/BAO<br>MC(10.0)  | 0.66            | 63.4%   |
| 比较例 24 | BDDMC(1.5)/B<br>AOMC(1.5) | 1.00            | 83.2%   |
| 比较例 25 | PA(1.5)/VS(0.2)           | 1.00            | 83.5%   |